

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-223759

(43)Date of publication of application : 02.10.1991

(51)Int.Cl.

G03F 7/028
G03F 7/004
G03F 7/027
G03F 7/027
G03F 7/029
G03F 7/038
G03F 7/038
H01L 21/027

(21)Application number : 02-321279

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 27.11.1990

(72)Inventor : YOSHIHARA ICHIRO
OKUHARA MOTOKO
YAMAMOTO TAKAO
IWAZAWA NAOZUMI
DOI YORIO
OYAMA TSUKASA
MURAYAMA KAZUHIKO
MATSUZAKI YORIAKI
KASAMATSU SUSUMU
TAKUMA HIROSUKE
KATO KIMITOSHI

(30)Priority

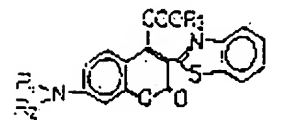
Priority number : 01338279 Priority date : 28.12.1989 Priority country : JP

(54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To allow the formation of images having a high resolution by incorporating a photosetting resin contg. a photosensitive group as well as a specific sensitizer and polymn. initiator into the above photosensitive compsn.

CONSTITUTION: The photosetting resin which can be crosslinked or polymerized by photoirradiation, the sensitizer expressed by formula I and the polymn. initiator are incorporated into this photosensitive compsn. In the formula I, R1 and R2 denote lower alkyl groups which may be the same or different; R3 denotes a hydrogen atom, lower alkyl group, alkoxyalkyl group, hydroxyalkoxyalkyl group or alkoxycarbonylalkyl group. The photopolymn. initiator system having a practicable and high sensitivity is obtd. in this way.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

平3-223759

⑤ Int. Cl.⁵G 03 F 7/028
7/004

識別記号

5 0 3

庁内整理番号

9019-2H
7124-2H
2104-5F

④ 公開 平成3年(1991)10月2日

H 01 L 21/30

3 0 1 R※

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全21頁)

⑭ 発明の名称 感光性組成物

⑰ 特 願 平2-321279

⑱ 出 願 平2(1990)11月27日

優先権主張 ⑳ 平1(1989)12月28日㉑ 日本(JP)㉒ 特願 平1-338279

⑳ 発 明 者 吉 原 一 郎 神奈川県藤沢市鵠沼海岸5-4-2
 ㉑ 発 明 者 奥 原 元 子 神奈川県横浜市磯子区汐見台1601-132
 ㉒ 発 明 者 山 本 孝 男 神奈川県横須賀市馬堀海岸1-27
 ㉓ 発 明 者 岩 沢 直 純 神奈川県平塚市高浜台1-4-303
 ㉔ 発 明 者 土 居 依 男 神奈川県海老名市河原口352-5
 ㉕ 発 明 者 大 山 司 福岡県大牟田市黄金町2丁目13番地
 ㉖ 発 明 者 村 山 一 彦 福岡県大牟田市黄金町2丁目13番地
 ㉗ 出 願 人 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
 ㉘ 代 理 人 弁理士 最上 正太郎

最終頁に続く

明 細 書

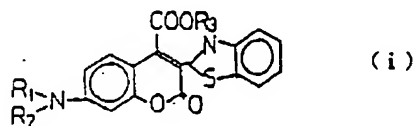
1. 発明の名称

感光性組成物

2. 特許請求の範囲

1) (A) 光照射により架橋もしくは重合しうる感光性基を含有する光硬化性樹脂、

(B) 下記一般式(i)



(式中、R₁及びR₂は同一または異なってもよい低級アルキル基を示し、R₃は水素原子、低級アルキル基、アルコキシアルキル基、ヒドロキシアルコキシアルキル基またはアルコシカルボニルアルキル基を示す)で表される増感剤、および

(C) 重合開始剤

を含有することを特徴とする可視光感光性組成物。

2) 光硬化性樹脂(A)が、高酸価アクリル系樹脂にグリシジル基含有不飽和化合物を付加したアニオン性樹脂である請求項1記載の可視光感光性樹脂組成物。

3) 光硬化性樹脂(A)が、水分散化物または水溶化物である請求項1記載の可視光感光性電着塗料用組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、可視光領域の光線に対し、高い感度を示す新規な増感剤を含有する可視光感光性組成物に関する。

〔従来の技術及びその問題点〕

感光性組成物は、従来からフォトレジスト、平版ないし凸版用製版材、オフセット印刷用PS版、情報記録材料、レリーフ像作製材料等多種の用途に広く使われている。

これら感光性組成物は紫外光に感光するものが多いが、その感度は一般に数十～数百mj/cm²であるため高出力の光源を必要とし、しかも、記録に

対するエネルギー変換効率が悪いという問題がある。

他方、レーザーのような高エネルギー密度の光源を用いて直接描画することにより画像を形成する方法もあるが、この場合、エネルギー変換効率がよくなるという利点だけでなく、画像形成工程が大幅に簡略化できるという利点がある。

この場合、直接描画の走査露光光源として紫外レーザーを用いるよりも、寿命、強度の面で安定な発振線が得られる可視レーザーのほうが有利である。このため、可視レーザーによって走査露光が可能な感度を有する可視光感光性組成物の出現が望まれており、特に波長488nmまたは514.5nmの可視領域に安定な発振線を持つAr⁺レーザーに対して高感度な可視光感光性組成物が望まれている。

しかしながら、かかる要望に満足に応じうる感光性組成物は未だ十分に実用化されていない。

その大きな理由の1つは、長波長域の光に敏感な感光性樹脂が少ないことにもよるが、第2の理

由系が望まれている。

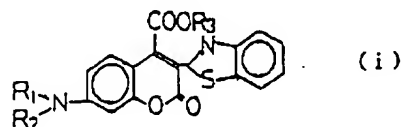
〔問題点を解決するための手段〕

本発明者等は、前述の問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、新規な増感剤が得られ、このものを用いた組成物が前記した問題点を解決し、より高い感度が得られ、しかも高解像度の画像を形成することができることを見だし、本発明を完成するに至った。

かくして、本発明に従えば、

(A) 光照射により架橋もしくは重合しうる感光性基を含有する光硬化性樹脂、

(B) 下記一般式(i)



(式中、R₁及びR₂は同一または異なってもよい低級アルキル基を示し、R₃は水素原子、低級アルキル基、アルコシアルキル基、ヒドロキシアルコシアルキル基またはアルコシカルボニ

ル基としてそれによく適合した光重合開始剤系(増感剤を含む)が見い出されていないことが挙げられる。

可視光線に対し有効な光重合開始剤系に関して、従来いくつかの提案がなされている。例えば、ヘキサアリアルビスイミダゾールとp-ジアルキルアミノベンジリデンテトン或はジアルキルアミノカルコンとを組み合わせた系(USP3,652,275号、特開昭54-155282号)、カンファーキノロンと染料を組み合わせた系(特開昭48-084183号)、ジフェニルヨードニウム塩とミヒラズケトンを組み合わせた系(GB2,020,297A号)、S-トリアジン系化合物とメロシアニン色素を組み合わせた系(特開昭54-151024号)、S-トリアジン系化合物とチアピリリウム塩を組み合わせた系(特開昭58-040302号)等が挙げられるが、これらの開始剤系は可視領域の光線に対して開始能は持つもののそれらの感度はまだ十分とは言えず、光重合性組成物成分との相溶性の観点からも、必ずしも十分とは言えず、より実用的な高感度な光重合開始

剤系(ルアルキル基を示す)で表される増感剤、および(C)重合開始剤

を含有することを特徴とする可視光感光性組成物が提供される。

以下、本発明について詳細に説明する。

光硬化性樹脂(A)

本発明において使用される光硬化性樹脂(A)には、まず光の照射により架橋反応もしくは重合反応しうる感光性基とイオン性基、すなわちアニオン性又はカチオン性の基とを含有するアルカリ水溶液又は酸水溶液に対し可溶性の樹脂(a₁)および前記した感光性基を有するエチレン性不飽和化合物と前記したイオン性基を有する結合剤との組合せからなる樹脂成分(a₂)が包含され、これらは光の照射により架橋反応ないし重合反応してアルカリ水溶液又は酸水溶液に対して実質的に不溶ないし難溶となるものである。

かかる光硬化性樹脂(A)に存在しうる感光性基は、増感剤(B)及び重合開始剤(C)の存在下、光照射により架橋ないし重合反応を開始することが

できるような基であり、そのような特性をもつ感光性基の具体例としては、例えば、(メタ)アクリロイル基〔 $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CO}-$ (Rは水素原子又はメチル基を示す)〕、シンナモイル基、アリル(allyl)基、アジド基、シンナミリデン基などが挙げられる。

また、上記光硬化性樹脂(a_1)および(a_2)は、感光性基の他に前記したアニオン性又はカチオン性のイオン性基を含有する。かかるイオン性基及び感光性基の量は、基体となる樹脂(または結合剤)の種類や分子量等に依存して広い範囲にわたって変えることができるが、一般には、アニオン性基(例えばカルボキシル基)は光硬化性樹脂の酸価が10~300 (mgKOH/g樹脂、以下同様)、好ましくは30~100の範囲内となる量、また、カチオン性基(例えば3級アミノ基又はオニウム塩基)は通常0.2~5モル/kg樹脂、好ましくは0.3~2.0モル/kg樹脂の範囲内となる量、そして感光性基は0.2~5.0モル/kg樹脂、好ましくは0.7~4.5モル/kg樹脂の量で含まれているのが

ト、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなど及びスチレン、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミドなどから選ばれる少なくとも1種の不飽和単量体を共重合させることにより得られる。ここで α 、 β -エチレン性不飽和酸は、高酸価アクリル系樹脂の酸価が一般に40~650、好ましくは60~500の範囲になるような量で使用することができる。また、高酸価アクリル系樹脂の数平均分子量及びガラス転移温度(T_g)は、該高酸価アクリル系樹脂にグリシジル基含有不飽和化合物が付加されて得られる光硬化性樹脂が前記した数平均分子量および T_g を有するように適宜調整される。

一方、上記高酸価アクリル系樹脂に付加せしめられるグリシジル基含有不飽和化合物としては、具体的には、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルなどが挙げられる。

前記した高酸価アクリル樹脂とグリシジル基含有不飽和化合物との付加反応は、それ自体既知の

適当である。

また、光硬化性樹脂(A)で用いられる樹脂(a_1)は、一般に1,000~100,000、好ましくは3,000~50,000の範囲内の数平均分子量を有することができ、そのガラス転移温度(T_g)は0℃以上、特に5~70度の範囲内にあるのが塗膜が粘着性を示さないのが好適である。

以下、本発明において用いられる光硬化性樹脂(a_1)について具体的に説明する。

(イ)感光性基として(メタ)アクリロイル基を含むアニオン性光硬化性樹脂:

光硬化性樹脂は、例えば、高酸価アクリル系樹脂にグリシジル基含有不飽和化合物を付加せしめることにより製造することができる。その際使用される高酸価アクリル系樹脂は、例えば、アクリル酸、メタクリル酸などの α 、 β -エチレン性不飽和酸を必須成分とし、これに(メタ)アクリル酸のエステル類、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレー

方法に従い、例えば、テトラエチルアンモニウムブロマイド等の触媒を用いて80~120℃で1~5時間反応させることによって容易に行なうことができる。

また、本光硬化性樹脂は、ヒドロキシル基含有重合性不飽和化合物とジイソシアネート化合物との反応物を、ヒドロキシル基を有するアクリル樹脂に付加させることによっても製造することができる。

ヒドロキシル基含有重合性不飽和化合物としては、たとえば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、N-メチロールアクリルアミドなどが挙げられ、またジイソシアネート化合物としては、たとえばトリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどが挙げられる。

(ロ)感光性基としてシンナモイル基を含む光硬化性樹脂:

光硬化性樹脂は、例えば、ヒドロキシル基を含有するアクリル系樹脂と置換もしくは未置換のケイ皮酸のハライドとを、塩基の存在下、例えば、ピリジン溶液中で反応せしめることにより製造することができる。その際使用されるヒドロキシル基含有アクリル系樹脂は、前(イ)項で述べた α 、 β -エチレン性不飽和酸及びヒドロキシル基含有重合性不飽和化合物を必須成分とし、これらと、その他の不飽和単量体の少なくとも1種とを共重合させることにより得ることができる。

また、置換もしくは未置換のケイ皮酸ハライドは、一般に上記ヒドロキシル基含有アクリル系樹脂100重量部当り8~120重量部、好ましくは30~140重量部の範囲内になるような量で使用することができる。

使用しうる置換もしくは未置換のケイ皮酸ハライドとしては、ベンゼン環上にニトロ基、低级アルコキシ基等から選ばれる置換基を1~3個有していてもよいケイ皮酸ハライドが包含され、より具体的には、ケイ皮酸クロライド、*p*-ニトロケ

ドロキシル基及び3級アミノ基を有するアクリル樹脂に、ヒドロキシル基含有重合性不飽和化合物とジイソシアネート化合物との反応物を付加して得られる樹脂：

エポキシ樹脂を2級アミンと反応させた後、残余のエポキシ基を重合性不飽和モノカルボン酸又はヒドロキシ基含有不飽和化合物と反応させて得られる3級アミノ基含有樹脂；

グリシジル基含有不飽和化合物と3級アミノ基含有不飽和化合物を、他の重合性不飽和モノマーと共重合して得られる樹脂に、重合性不飽和モノカルボン酸又はヒドロキシル基含有重合性不飽和化合物を反応させて得られる3級アミノ基含有樹脂；

エポキシ樹脂を重合性不飽和モノカルボン酸又はヒドロキシル基含有不飽和化合物と反応させ、残余のエポキシ基を3級アミノ化合物、チオエーテル、ホスフィン等とカルボン酸の存在下でオニウム塩化して得られるオニウム塩基含有樹脂；などを挙げることができる。これらの樹脂は単独で

イ皮酸クロライド、*p*-メトキシケイ皮酸クロライド、*p*-エトキシケイ皮酸クロライド等が挙げられる。

(ハ) 感光性基としてアリル基を含む光硬化性樹脂：

本光硬化性樹脂は、例えば、前(イ)項で用いた高酸価アクリル系樹脂に、アリルグリシジルエーテル($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$)を付加せしめるかまたは、水酸基含有アクリル樹脂に、(メタ)アリルアルコールとジイソシアネート系化合物との反応物を付加させることによって製造することができる。

前記した高酸価アクリル樹脂とアリルグリシジルエーテルとの付加反応は、前(イ)項に記載した方法と同様にして行なうことができる。

また、本発明の可視光感光性組成物において、光硬化性樹脂(a₁)として、アニオン性樹脂以外に従来から既知のカチオン性樹脂を用いることも可能である。

かようなカチオン性樹脂としては、例えば、ヒまたは2種以上混合して使用することができる。

また、本発明において用いられる光硬化性樹脂成分(a₂)におけるエチレン性不飽和化合物及びビオン性基含有結合剤について、以下具体的に説明する。

エチレン性不飽和化合物：

エチレン性不飽和化合物はその化学構造中にエチレン性飽和二重結合を少なくとも1個含有する化合物で、可視光線により露光した際、付加重合することによって露光部分の不溶化等をもたらす機能を有するような単量体、2量体、3量体及びその他のオリゴマーが挙げられる。

以上のようなエチレン性不飽和化合物としては、例えば、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸と2価以上の脂肪族または芳香族ポリヒドロキシ化合物とのエステルを挙げることができる。

不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、 α -メチルクロトン酸、イタコン酸等が挙げられる。

脂肪族ポリヒドロキシ化合物としては、例えば

、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール等の二価アルコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール等の三価アルコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の四価以上のアルコール類が挙げられる。

芳香族ポリヒドロキシ化合物としては、例えば、ハイドロキノン、カテコール、レゾルシノール、ピロガロール等が挙げられる。

脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル具体例としては、例えば、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリ

トールジアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート等のメタクリル酸エステル類；エチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート等のクロトン酸エステル類；エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート等のイタコン酸エステル類；エチレングリコールジマレエート、ペンタエリスリトールジマレエート、トリメチロールプロパンジマレエート等のマレイン酸エステル類が挙げられる。

芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル具体例としては、例えば、ハイドロキノンジアクリレート、ハイドロキノンジメタクリレート、ハイドロキノンジクロトネート、レゾルシノールジアクリレート、ピロガロールトリアクリレート等が挙げられる。

上記したエチレン性不飽和化合物は、該化合物と相溶する後記結合剤と組み合わせて使用される。

イオン性基含有結合剤：

該結合剤は、アニオン性又はカチオン性のイオン性基を有し、且つエチレン性不飽和化合物との相溶性が良好なこと、被塗物に対し十分な接着性があること、摩耗に耐える強靱な皮膜を形成すること、現像が容易であること等の性能を満足させるものである。

かような結合剤の具体例としては、エチレン性不飽和酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸など）を必須成分とし、このものと（メタ）アクリル酸のアルキルエステル（アルキル基としてはメチル基、エチル基、2-エチルヘキシル基、ラウリル基等

）又はその他の（メタ）アクリル酸エステル、その他の不飽和モノマー（例えば、スチレン、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン等）を適宜組合せてなるアクリル系多元共重合体；スチレン、ビニルアルキルエーテル、イソブチレン、塩化ビニル、マレイン酸ジエステル等のモノマーの少なくとも一種と、無水マレイン酸の共重合体及びその部分エステル化変性ポリマー；側鎖にカルボキシル共重合体を有する酸性セルロース変性物；3級アミノ基含有エチレン性不飽和モノマー（例えば、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレートなど）を必須成分とし、このものと前記した（メタ）アクリル酸のアルキルエステル、その他の不飽和モノマーを適宜組合せてなるアクリル系多元共重合体；などを挙げることができる。

前記したエチレン性不飽和化合物と結合剤の配合割合は、重量比で80/20～20/80の範囲で、且

つ感光性基及びイオン性基の量が前述した範囲になるように調整される。

上記した(a₁)および(a₂)の樹脂は、アルカリ現像又は酸現像を意図したものであるが、溶剤で現像する場合には必ずしも(a₁)および(a₂)にあるようなイオン性基を導入しなくてもよく、酸価10未満、カチオン性基0.2モル/kg樹脂未滴の実質上イオン性基を有さない樹脂も本発明における光硬化性樹脂(A)に包含される。これは光の照射により架橋反応ないし重合反応して、溶剤に対して実質的に不溶ないし難溶となる場合であって、感光性基を持つがイオン性基を持たない酸価10未満、カチオン性基0.2モル/kg樹脂未滴の光硬化性樹脂(a₃)、および前記した感光性基を持つエチレン性不飽和化合物と、イオン性基を持たない結合剤との組合せからなる樹脂成分(a₄)が包含される。

光硬化性樹脂(a₃)の感光性基は(a₁)と同じ種類のもので使うことができ、感光性基の量は(a₁)と同じ範囲である。

エチレン性不飽和化合物とイオン性基を持たな

メチルスチレン、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、塩化ビニルと酢酸ビニルの共重合体、メチルセルロース、エチルセルロース、アセチルセルロース等が挙げられる。これらの共重合体は結合剤として単独に用いても良いが、互いの相溶性が良好な範囲で、二種以上の重合体を適当な比率で混合して用いることもできる。結合剤として用いられる重合体の分子量(Mw)は、3,000～50万が好ましく、より好ましくは、5,000～30万の範囲のものを用いることが望ましい。

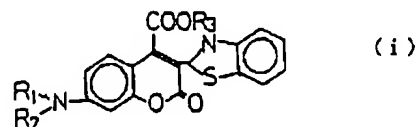
結合剤とエチレン性不飽和化合物との配合割合は、重量比で80/20～20/80、好ましくは70/30～30/70の範囲である。

増感剤(B)

本発明で用いられる増感剤(B)は、下記の一般式(i)

い結合剤との組合せからなる樹脂成分(a₄)のうちエチレン性不飽和化合物は前述したような、その化合物中にエチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個所有する化合物である。

またイオン性基を持たない結合剤とは、組成物に含まれる他の成分との相溶性が良好なこと、支持体に対し十分接着性があること、摩擦に耐える強靱な皮膜を形成すること、溶剤に対して現像が容易であること等が要求される。結合剤の具体例としては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、ラウリル基等)又はその他の(メタ)アクリル酸エステル(例えば、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル等)、アクリルニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、ブタジエン等のモノマーの少なくとも一種のモノマーとの組合せによる多元共重合体、ポリ-α-

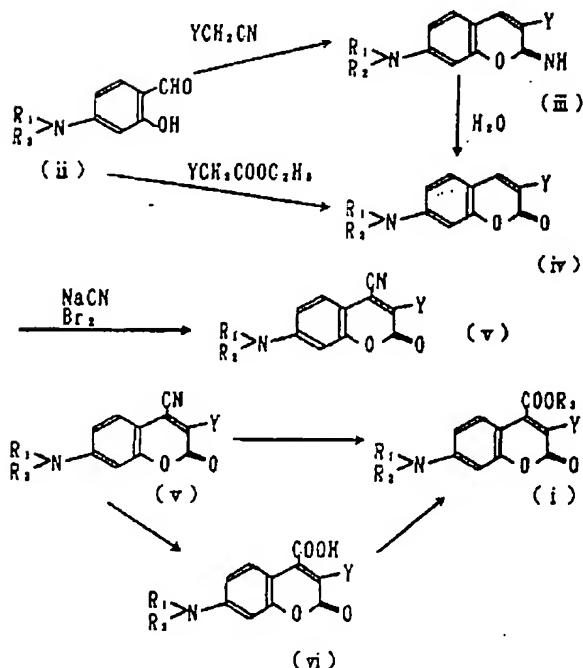
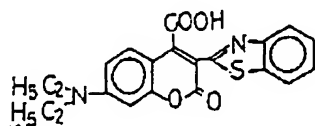


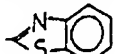
(式中、R₁及びR₂は同一または異なってもよい低級アルキル基を示し、R₃は水素原子、低級アルキル基、アルコキシアルキル基、ヒドロキシアルコキシアルキル基またはアルコシカルボニルアルキル基を示す)で表されるものであって、このものは400～700 nmの波長領域の光(可視光)を吸収することにより励起され、光硬化性樹脂(A)や後述する重合開始剤(C)と相互作用性を有する化合物である。ここでいう「相互作用」には、励起された増感剤(B)から光硬化性樹脂(A)または重合開始剤(C)へのエネルギー移動や電子移動が包含される。

前記した一般式において、R₁及びR₂はメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基を示す。また、R₃は水素原子、あるいはメチル基、エチル基、プロ

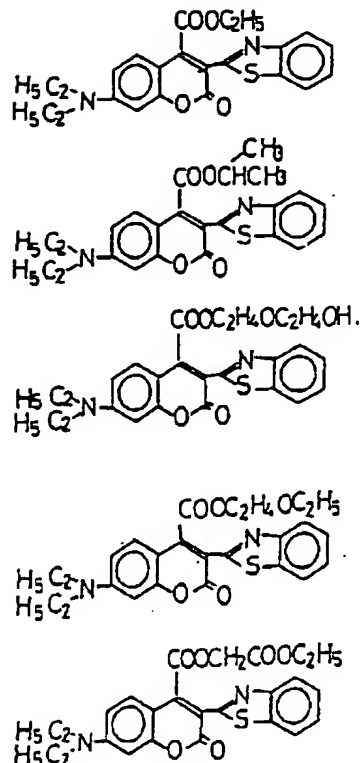
ビル基、イソプロビル基、ブチル基等の低級アルキル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、メトキシプロビル基、エトキシプロビル基、プロポキシプロビル基のアルコキシアルキル基、ヒドロキシメトキシエチル基、ヒドロキシエトキシエチル基、ヒドロキシプロキシエチル基、ヒドロキシメトキシプロビル基、ヒドロキシエトキシプロビル基、ヒドロキシプロポキシプロビル基等のヒドロキシアルコキシアルキル基、メトキシカルボニルメチル、エトキシカルボニルメチル、エトキシカルボニルエチル、プロポキシカルボニルプロビル、ブトキシカルボニルブチル基などのアルコキシカルボニルアルキル基が挙げられる。

上記増感剤の具体例としては、例えば、



(上記式中、 R_1, R_2 および R_3 は前記と同一の意味を示し、 Y は  を示す)。

すなわち、原料である4-置換アミノサリチルア



などを挙げるができる。

上記した増感剤 (B) は、例えば、下記に示した反応経路で製造することができる。

ルデヒド (ii) とシアノメチル置換体を、例えば、メタノール、エタノール、 N,N -ジメチルホルムアミド (以下、DMF と略する)、ジメチルスルホキシドのような極性溶媒中で 1 : 1 で混合したものに、10 分の 1 程度の触媒量の弱塩基を加える。弱塩基としては、例えば、ピペリジン、ピロリジン、ピリジン、アニリンのようなアミン類が好ましい。

その混合物を 0 ~ 80℃ で 1 ~ 12 時間反応させ化合物 (iii) を得る。これを 5 ~ 20 倍量の 1 ~ 5 重量 % の希塩酸で 2 ~ 6 時間煮沸すると、化合物 (iv) を得る。また、シアノメチル置換体の代わりにアルコキシカルボニルメチル置換体を用いて、上記の方法で反応させると、化合物 (iii) を経ることなく化合物 (iv) を得ることができる。

シアノ化は得られた化合物 (iv) を「Dyes and Pigments 1 巻, 3 ~ 15 ページ (1980 年)」記載の方法に従い、DMF 中で $NaCN$ と反応させた後に臭素によって酸化することによってシアノ体 (v) が得られる。

シアノ体(v)から新規化合物(i)を得る方法は、50~80重量%の硫酸で70~100℃に加熱して、シアノ基を加水分解し、カルボン酸(vi)とした後に、アルコール類、アミノ類、ハロゲン化アルキル類、各種トシレート類、またはフェノール類等と、塩素化剤で、一旦酸クロライドにした後反応させるか、もしくは酸触媒、脱水剤存在下、または無触媒で加熱する方法があるが、シアノ体(v)と等モル程度の水を含んだアルコール類等の混合物中に、濃硫酸を滴下し、50~100℃に加熱しても、化合物(i)を直接に得ることができる。また、カルボニルに直接炭素原子を導入するには、通常の方法でシアノ基にBrMgXのようなグリニヤール試薬を反応させると得られる。

これら増感剤(B)の使用量は、その種類や相互作用すべき光硬化性樹脂(A)及び/又は重合開始剤(C)の種類によって異なり、厳密に規定することは困難であるが、一般的に言えば(A)成分100重量部当り0.1~10重量部、好ましくは0.3~5重量部の範囲内が適当である。増感剤(B)の使用

ジル、キサントン、チオキサントン、アントラキノン等の芳香族カルボニル化合物；アセトフェノン、プロピオフェノン、 α -ヒドロキシイソブチルフェノン、 α , α' -ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、1-ヒドロキシ-1-シクロヘキシルアセトフェノン、アセトフェノン等のアセトフェノン類；ベンゾイルパーオキシサイド、ターシャリブチルパーオキシベンゾエート、ターシャリブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ターシャリブチルハイドロパーオキシサイド、ジターシャリブチルジパーオキシイソフタレート、3,3',4,4'-テトラ(ターシャリブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン等の有機過酸化物；ジフェニルヨードニウムブロマイド、ジフェニルヨードニウムクロライド等のジフェニルハロニウム塩；四塩化炭素、四臭化炭素、クロロホルム、ヨードホルム等の有機ハロゲン化合物；3-フェニル-5-イソオキサゾロン、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジンベンズアントロン等の複素環式および

量が0.1重量部より少なすぎると、形成される皮膜の感光性が低下するので好ましくなく、10重量部より多くなると、溶解性の点で組成物中に増感剤を均一な状態に保つことが困難となる傾向がみられる。

重合開始剤(C)

本発明の可視光感光性組成物は重合開始剤を含む。この開始剤は光を照射することにより増感剤の作用を受けて分解し前記感光性基の架橋反応ないし重合反応を開始する。

そのような重合開始剤としては、前述した増感剤(B)との相互作用により分解する物質、より詳しくは、自身の開裂反応により、或は他分子からの水素引き抜き反応により、前記感光性基の架橋反応ないし重合反応に対して活性な基を発生する化合物である。

そのような重合開始剤の具体例としては、以下のものを挙げることができる。

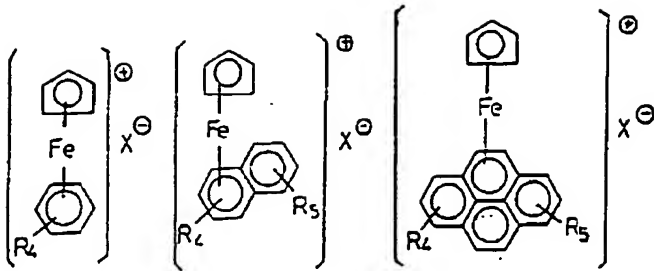
例えば、ベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベン

多環式化合物；2,2'-アゾ(2,4-ジメチルパレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)等のアゾ化合物；鉄-アレン錯体(Iron-Arene Complex；ヨーロッパ特許152377号公報参照)；チタノセン化合物(特開昭63-221110号公報参照)；ビスイミダゾール系化合物；N-アールグリシン系化合物；アクリジン系化合物；芳香族ケトン/芳香族アミンの組み合わせ；等が挙げられる。

上記の重合開始剤の中でも、ジターシャリブチルジパーオキシイソフタレート、3,3',4,4'-テトラ(ターシャリブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、鉄-アレン錯体及びチタノセン化合物は架橋もしくは重合に対して活性が高いので好ましい化合物である。

前記した鉄-アレン錯体の好適な例としては、例えば、下記3種類の一般式(I)、(II)、

(III)で示されるものを挙げるができる。

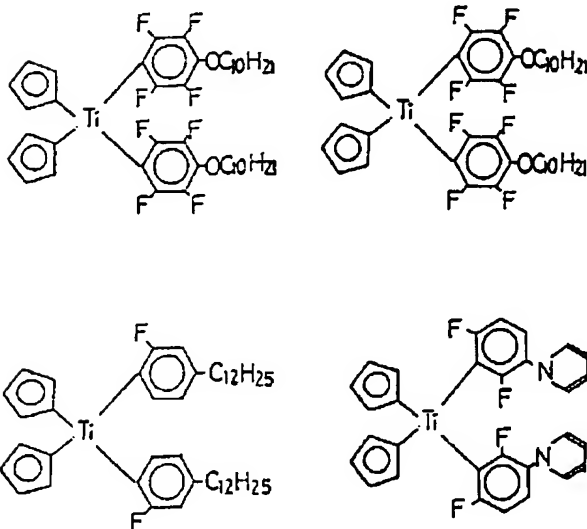


(I) (II) (III)

上記式中、XはBF₄、PF₆、ASP、又はSbF₆を表わし、R₄及びR₅はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状又は分岐状アルキル基、

例えば、-CH₃、-C₂H₅、-CH(CH₃)₂、
-CH₂CH₂CH₂CH₃などを表わす。

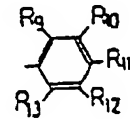
また、前記したチタノセン化合物の好適な例としては、下記一般式(IV)で示されるものを挙げることができる。



などを挙げることができる。

これら重合開始剤の使用量は臨界的なものではなく、その種類等に応じて広い範囲で変えることができるが、一般には、前記した光硬化性樹脂(A)固形分100重量部当たり0.1～25重量部、好ましくは0.2～10重量部の範囲内とすることができる。

式中、2つのR₄は各々独立して非置換のまたは1～2個のメチル基で置換されたシクロペンタジエニル(好ましくは、シクロペンタジエニルまたはメチルシクロペンタジエニルである)を表わし、R₄及びR₅は各々独立して下記式



(式中、R₁は弗素原子、-CF₃または-CF₂CH₃を表わし、R₁₀、R₁₁、R₁₂及びR₁₃は、各々独立して弗素原子、-CF₃、-CF₂CH₃、水素原子、C₁～C₁₂のアルキル基、アルコキシ基または

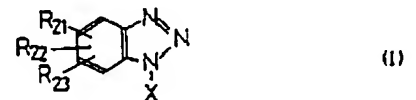


を示す)を表わす。

上記チタノセン化合物の具体例としては、例えば、

25重量部を超えて多量に用いると、得られる組成物の安定性が低下する傾向がみられる。

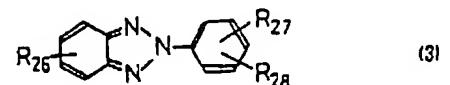
本発明の可視光感光性組成物には、必要に応じて下記一般式(1)～(6)で表わされる含窒素化合物を配合することができる。



式中、Xは水素原子又は水酸基を示し、R₂₁、R₂₂及びR₂₃はそれぞれ水素原子、塩素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示す。

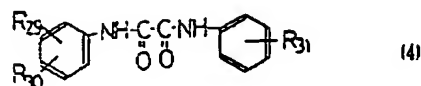


式中、R₂₄及びR₂₅はそれぞれ水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示す。

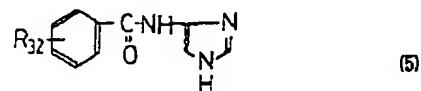


式中、R₂₆、R₂₇及びR₂₈はそれぞれ水素原子

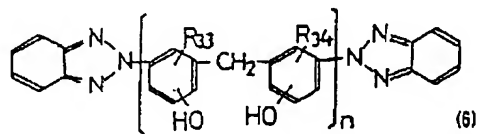
、水酸基又は炭素数1～12のアルキル基を示す、



式中、 R_{30} 、 R_{31} 及び R_{32} はそれぞれ水素原子、水酸基、炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～12のアルコキシ基を示す、

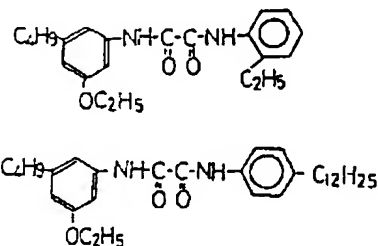


式中、 R_{33} は水素原子、水酸基又は炭素数1～12のアルキル基または炭素数1～12のアルコキシ基を示す、



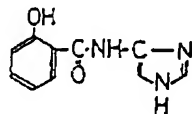
式中、 R_{33} 及び R_{34} はそれぞれ水素原子又は炭素数1～12のアルキル基を示し、 n は1～3の整数である。

前記一般式(1)で示されるものとしては、例えば



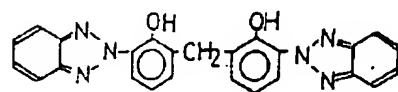
などを挙げるができる。

一般式(5)で示されるものとしては、例えば、



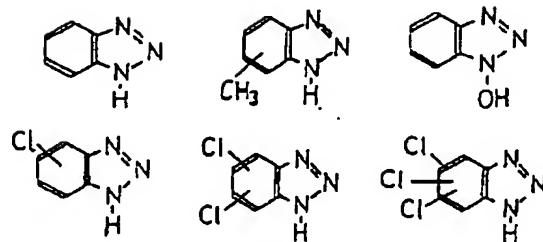
を挙げるができる。

また、一般式(6)で示されるものとしては、例えば、



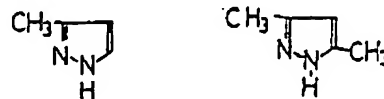
を挙げるができる。

前記した含窒素化合物の中でも本発明において特に好適なものは前記一般式(1)で示されるベンゾ



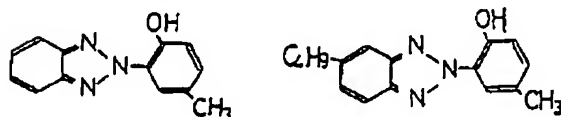
などのベンゾトリアゾール類を挙げるができる。

一般式(2)で示されるものとしては、例えば、



などのピラゾール類を挙げるができる。

一般式(3)で示されるものとしては、例えば、



などを挙げるができる。

一般式(4)で示されるものとしては、例えば、

トリアゾール類である。

含窒素化合物は、本発明の組成物において、1種もしくは2種以上の組合せて使用することができ、使用する場合のその使用量は光硬化性樹脂(A)固形分100重量部に対し一般に20重量部以下、好ましくは0.1～10重量部の範囲内である。

前記した含窒素化合物を本発明の組成物に配合すると増感作用が更に増幅され、より感度の高いものとなる。同様にこれを用いて得られる画像の解像力も増幅される。

また、本発明の組成物を電着塗装に供した場合、これらの含窒素化合物は同等の金属イオンとキレートを形成する能力が強いため、電着塗装時に溶出する金属イオンと光硬化性樹脂(A)中のカルボキシル基の如きイオン性基との反応を抑止するため、金属イオンによる析出樹脂の高分子量化や架橋を防止するので、画像形成の際の末露光部の溶解性の差が大となり、結果として解像力が増幅されるものと考えられる。

本発明の可視光感光性組成物は、一般に用いら

れている公知の方法、すなわち溶剤に溶解（着色剤に顔料を用いる場合は微粒子分散）させ、これを支持体上に、例えば、ローラー、ロールコーター、スピンコーター等の如き塗布機を用いて塗布し乾燥する方法により、これを可視光感光材料として用いることができる。

使用する溶剤としては、例えば、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル、安息香酸メチル、プロピオン酸メチル等）、エーテル類（テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン等）、セロソルブ類（メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等）、芳香族炭化水素（ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等）、ハロゲン化炭化水素（クロロホルム、トリクロエチレン、ジクロロメタン等）、アルコール（エチルアルコール、ベンジルアルコール等）、その他（ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホンオキシム等）などが挙げられる。

ジイソブチルアミンなどのアルキルアミン類；ジメチルアミノエタノールなどのアルキルアルコールアミン類；シクロヘキシルアミンなどの脂環族アミン類；カセイソーダ、カセイカリなどのアルカリ金属水酸化物；アンモニアなどが挙げられる。また、酸中和剤としては、例えば、辛酸、酢酸、乳酸、酪酸等のモノカルボン酸が挙げられる。これら中和剤は単独でまたは混合して使用できる。中和剤の使用量は該樹脂(A)中に含まれるイオン性基1モル当たり一般に0.2～1.0当量、特に0.3～0.8当量の範囲内が好ましい。

水溶化または水分散化した樹脂成分の流動性をさらに向上させるために、必要により、上記光硬化性樹脂(A)に親水性溶剤、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、ブトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどを加えることができる。かかる親水性溶剤の使用量は、一般には、樹脂(A)

また、支持体としては、例えば、アルミニウム、マグネシウム、銅、亜鉛、クロム、ニッケル、鉄等の金属又はそれらを成分とした合金のシート又はこれら金属で表面を処理したプリント基板、プラスチック、ガラス又はシリコンウェファー、カーボンなどが用いられる。

本発明の可視光感光性組成物は、光硬化性樹脂(A)を水分散化物又は水溶化物にすることにより電着塗装に供することも可能である。

光硬化性樹脂(A)の水分散化または水溶化は、該樹脂(A)中にカルボキシル基等のアニオン性基が導入されている場合にはアルカリ（中和剤）で中和することによって、またアミノ基等のカチオン性基が導入されている場合には、酸（中和剤）で中和することによって行われる。その際に使用されるアルカリ中和剤としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン類；トリエチルアミン、ジエチルアミン、モノエチルアミン、ジイソプロピルアミン、トリメチルアミン、

）固形成分100重量部当たり、300重量部まで、好ましくは100重量部までとすることができる。

また、被塗物への塗着量を多くするため、上記光硬化性樹脂(A)に対し、疎水性溶剤、例えば、トルエン、キシレン等の石油系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；2-エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコール等のアルコール類なども加えることもできる。

これら疎水性溶剤の配合量は、樹脂(A)固形成分100重量部当たり、通常200重量部まで、好ましくは100重量部以下とすることができる。

電着塗料用の組成物の調製は、従来から公知の方法で行なうことができ、前記の中和により水溶化された樹脂(A)、増感剤(B)、重合開始剤(C)、必要に応じ含窒素化合物、溶剤及びその他の成分をよく混合し水を加えることにより行なうことができる。

このようにして調製される組成物は、通常の方法で水で希釈し、例えば、pHが4～9の範囲内、

浴濃度（固形分濃度）3～25重量％、好ましくは5～15重量％の範囲内の電着塗料（又は塗装浴）とすることができる。

上記の如くして調製される電着塗料は次のようにして被塗物である導体表面に塗装することができる。導体としては、金属、カーボン、酸化錫等の導電性材料またはこれらを積層、メッキ等によりプラスチック、ガラス表面に固着せしめたものが使用できる。

浴温度を15～40℃、好適には15～30℃に、そしてpH及び浴濃度は前述の範囲内に管理する。次いでこのように管理された電着塗装浴に、塗装されるべき導体を電着塗料がアニオン型の場合には陽極としてまたカチオン型の場合には陰極として浸漬し、5～200Vの直流電流を通電する。通電時間は30秒～5分が適当であり、得られる膜厚は乾燥膜厚で一般に0.5～50μm、好適には、1～15μmである。

電着塗装後、電着浴から被塗物を引き上げ水洗したのち、電着塗膜中に含まれる水分などを熱

液は酢酸、ギ酸、乳酸などが使用可能である。

また、イオン性基を持たない光硬化性樹脂(a₁)および(a₂)を含む組成物の場合の現像処理は、1.1.1-トリクロロエタン、トリクレン、メチルエチルケトン、塩化メチレンなどの溶剤を使って未露光部を溶解することによって行う。

現像した後の塗膜は水洗及び熱風等による乾燥が行なわれ、導体上に目的とする画像が形成される。また、必要に応じてエッチングを施し露出した導体部を除去したのち、レジスト膜を除去しプリント回路板の製造を行うこともできる。

本発明の組成物は、フォトレジストをはじめ、平版や凸版用製版材、オフセット印刷用PS版、情報記録材料、レリーフ像作製材料等幅広い用途への応用が可能である。

〔発明の効果〕

本発明の可視光感光性組成物において、用いられる新規な増感剤は基体樹脂との相溶性がよく、かつ所望の溶剤に溶解し、支持体上で均一で平滑な塗面を得ることができる。また、488nmまたは

風等で乾燥、除去する。

上記の如くして導体表面に形成される可視光感光材料及び電着塗膜によって得られる可視光感光性電着塗膜は、画像に応じて可視光で露光し硬化させ、非露光部膜を現像処理によって除去すると画像を形成することができる。

露光のための光源としては、超高圧、高圧、中圧、低圧の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、蛍光灯、タングステン灯、太陽光等の各光源により得られる光源のうち、紫外線を紫外カットフィルターによりカットした可視領域の光線や可視領域に発振線をもつ各種レーザー等が使用できる。

現像処理は非露光部膜がアニオン性の場合にはアルカリ水溶液を用いて、またカチオン性の場合にはpH5以下の酸水溶液を用いて洗い流すことにより行われる。アルカリ水溶液は通常、カセイソーダ、炭酸ソーダ、カセイカリ、アンモニア水など塗膜中に有する遊離のカルボン酸と中和して水溶性を与えることのできるものが、また、酸水溶

514.5nmに発振線をもつアルゴンレーザー等の可視レーザーに対して非常に高い感度を有するため、このようなレーザーにより高速走査露光が可能となる。また、高速走査露光により画像を形成した場合、極めて微細な高解像度の画像が得られる点が特に優れている。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。「部」は重量部を示す。

光硬化性樹脂の合成例1

メチルメタクリレート40部、ブチルアクリレート40部、アクリル酸20部およびアゾビスイソブチロニトリル2部からなる混合液を、窒素ガス雰囲気下において110℃に保持したプロピレングリコールモノメチルエーテル（親水性溶剤）90部中に3時間を要して滴下した。滴下後、1時間熟成させ、アゾビスジメチルバレロニトリル1部およびプロピレングリコールモノメチルエーテル10部からなる混合液を1時間要して滴下し、さらに5時間熟成させて高酸価アクリル樹脂（酸価155）溶

液を得た。次に、この溶液にグリシジルメタクリレート24部、ハイドロキノン0.12部およびテトラエチルアンモニウムブロマイド0.6部を加えて、空気を吹き込みながら110℃で5時間反応させて光硬化性樹脂（酸価約50、不飽和度1.35モル/kg、Tg点20℃、数平均分子量約20,000）の溶液を得た。

光硬化性樹脂の合成例2

スチレン60部、メチルアクリレート10部、アクリル酸30部およびアゾビスイソブチロニトリル3部からなる混合液を、窒素ガス雰囲気下において120℃に保持したセロソルブ90部中に3時間を要して滴下した。滴下後、1時間熟成させ、アゾビスジメチルバレロニトリル1部とセロソルブ10部からなる混合液を1時間要して滴下し、さらに5時間熟成させて高酸価アクリル樹脂（酸価233）を得た。次に、この溶液にグリシジルメタクリレート35部、ハイドロキノン0.13部およびテトラエチルアンモニウムブロマイド0.6部を加えて、空気を吹き込みながら110℃で5時間反応させて光

光基とする光硬化樹脂の酸価は81、Tg点51℃、数平均分子量約20,000であった。シンナモイル基の量は3.69モル/kgであった。

本樹脂100部をプロピレングリコールメチルエーテル50部、n-ブタノール50部の混合溶媒に溶解したものを使用した。

光硬化性樹脂の合成例4

メチルメタクリレート38部、ブチルアクリレート38部、アクリル酸24部およびアゾビスイソブチロニトリル2部からなる混合液を、窒素ガス雰囲気下において110℃に保持したプロピレングリコールモノメチルエーテル（親水性溶剤）90部中に3時間を要して滴下した。滴下後、1時間熟成させ、アゾビスジメチルバレロニトリル1部およびプロピレングリコールモノメチルエーテル10部からなる混合液を1時間要して滴下し、さらに5時間熟成させて高酸価アクリル樹脂（酸価115）溶液を得た。次に、この溶液にアリルグリシジルエーテル30部、ハイドロキノン0.12部およびテトラエチルアンモニウムブロマイド0.6部を加えて、

硬化性樹脂（酸価約70、不飽和度1.83モル/kg、Tg点45℃、数平均分子量約15,000）溶液を得た。

光硬化性樹脂の合成例3

メチルメタクリレート25部、n-ブチルアクリレート15部、アクリル酸15部、メタクリル酸2ヒドロキシエチル45部およびアゾビスイソブチロニトリル2部からなる混合液を、窒素ガス雰囲気下において80℃に保持したDMF100部中に3時間を要して滴下した。滴下後、1時間熟成させ、アゾビスジメチルバレロニトリル1部およびDMF（ジメチルホルムアミド）5部からなる混合液を1時間で滴下し、さらに5時間熟成させてアクリル樹脂（酸価115）溶液を得た。

この重合溶液200部にピリジン120部を加え、DMF150部に溶かしたケイ皮酸クロリド57部を10℃以下で滴下しその後50℃で4時間攪拌した。反応溶液を500部のメタノールに注ぎポリマーを沈澱させ、THF（テトラヒドロフラン）-水で再沈し、更に、THF-メタノールで再沈して精製し室温で減圧乾燥させた。得られたシンナモイル基を感

空気を吹き込みながら110℃で5時間反応させて光硬化性樹脂（酸価約54、不飽和度1.15モル/kg、Tg点25℃、数平均分子量約18,000）の溶液を得た。

光硬化性樹脂の合成例5

メチルメタクリレート20部、アクリル酸60部、メタクリル酸20部及びn-ブチルパーオキシオクトエート6部を用いて、n-ブチルアルコール90部中で110℃で重合させたのち、このものにグリシジルメタクリレート114部、ハイドロキノン0.24部及びテトラエチルアンモニウムブロマイド1.0部を加え、合成例1と同様にして反応させて光硬化性樹脂（酸価約70、不飽和度3.75モル/kg、Tg点8℃、数平均分子量約18,000）溶液を得た。

光硬化性樹脂の合成例6

グリシジルメタクリレート30部、スチレン5部、n-ブチルメタクリレート24部、メチルアクリレート23部、ジメチルアミノエチルメタクリレート18部およびアゾビスイソバレロニトリル5部か

らなる混合液を、窒素ガス雰囲気下において80℃に保持したセロソルブ90部中に3時間を要して滴下した。滴下後、1時間熟成させ、アゾビスジメチルバレロニトリル1部とセロソルブ10部からなる混合液を1時間要して滴下し、さらに5時間熟成させてアクリル樹脂溶液を得た。次に、この溶液にアクリル酸15部およびヒドロキノン0.13部を加えて、空気を吹き込みながら110℃で5時間反応させて光硬化性樹脂（アミン価56、不飽和当量1.83モル/kg、Tg点20℃、数平均分子量約15,000）溶液を得た。

光硬化性樹脂の合成例7

メチルメタクリレート50部、ブチルアクリレート40部、アクリル酸10部アゾビスイソブチロニトリル2部からなる混合液を、窒素ガス雰囲気下において110℃に保持したプロピレングリコールモノメチルエーテル（親水性溶剤）90部中に3時間を要して滴下した。滴下後、1時間熟成させ、アゾビスジメチルバレロニトリル1部およびプロピレングリコールモノメチルエーテル10部からなる

過後良く水洗し、乾燥して、3-〔ベンゾチアゾ-2-イル〕-4-シアノ-7-ジエチルアミノクマリンを得た。

さらに上記シアノ化体9部を、100部のエタノール中で98%硫酸21.6部と80℃、3時間反応させ、放冷後300部の水に排出して中和した。

析出した結晶を濾別後よく水洗、乾燥して、3-〔ベンゾチアゾ-2-イル〕-4-エトキシカルボニル-7-ジエチルアミノクマリン7部を得た。以下この増感剤をLS-1と言う。

融点 155 ~ 157 °C

電子スペクトル：吸収極大（λ_{max}）470nm
（アセトン中）

元素分析値

	C	H	N
計算値(%)	65.40	5.21	6.64
(C ₂₂ H ₂₃ N ₃ O ₄ S)			
実測値(%)	65.31	5.33	6.69

NMR スペクトル（δ/ppm）：DMSO-d₆中

1.19(t, 6H), 1.35(t, 3H), 3.52(q, 4H),

4.55(q, 2H), 6.65~8.15(m, 7H).

赤外線吸収スペクトル(KBr錠)：図-1に示す。

混合液を1時間要して滴下し、さらに5時間熟成させてアクリル樹脂（酸価75）溶液を得た。次に、この溶液にグリシジルメタクリレート20部およびヒドロキノン0.1部およびテトラエチルアンモニウムブロマイド0.5部を加えて、空気を吹き込みながら110℃で5時間反応させて光硬化性樹脂（酸価約3、不飽和度1.37モル/kg、Tg点21℃、数平均分子量約20,000）溶液を得た。

増感剤の合成例

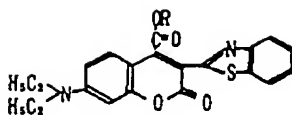
4-ジエチルアミノサルチルアルデヒド20部と2-エトキシカルボニルメチルベンゾチアゾール18部にピペリジン1部を加え、エタノール溶液中で室温で12時間反応させ、濾別後、結晶をよくエタノールで洗浄、乾燥して、3-〔ベンゾチアゾ-2-イル〕-7-ジエチルアミノクマリン32部を得た。

この化合物10部を「Dyes and Pigments 1巻, 3~15ページ(1980年)」記載の方法に従い、50部のDMF中で懸濁させ、そこへ30%NaCN水溶液9部を室温で滴下し、そのまま1時間反応させた後、臭素を5部0~10℃で滴下し2時間攪拌し、濾

上記方法に準じて、その他の増感剤を合成した。これらの増感剤（LS-2、LS-4~7）の構造、融点およびλ_{max}を表-1に示す。

（以下余白）

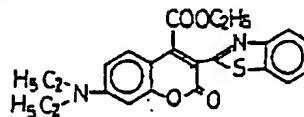
表-1



化合物 LS No.	上記一般式に 於けるR	mp (°C)	λ_{max} (nm)
1	C ₆ H ₅	155 ~ 157	470
2	CH(CH ₃) ₂	196 ~ 198	470
4	C ₆ H ₄ OC ₂ H ₅	162 ~ 163	471
5	C ₆ H ₄ OC ₂ H ₄ OH	145 ~ 146	472
6	H	260 <	478
7	C ₆ H ₄ COOC ₂ H ₅	165 ~ 167	470

実施例 1

合成例 1 で得た光硬化性樹脂溶液 180 部、すなわち固形分 100 を酢酸エチル 290 部に溶解させる、増感剤 (LS-1)



1 部をベンジルアルコール 5 部に溶解させた溶液を加えてよく混合した。さらに、重合開始剤としてジターシャリブチルジパーオキシソフタレート (以下 PBIP と言う) 7 部をベンジルアルコール 10 部に溶解させた溶液を加え、よく攪はんして均一な混合溶液を得た。

この混合溶液を銅強覆層板上にスピコーターにて塗布し、得られた塗膜を 80°C で 10 分間乾燥して 12 μ m 厚の粘着性のない平滑な感光膜を得た。この感光膜に波長 488nm のアルゴンレーザー光を照射し、次いで、30°C の 1% 炭酸ナトリウム水溶液を用いて 1 分間現像処理後水洗して画像を形成

させた。フォトグラフィックステップタブレットフィルム (コダック製) を用いて残存する不溶化段数を調べ、この感光膜が硬化する最小露光エネルギーを求めた。この硬化可能な最小露光エネルギーを感度として、後記表-2 に示す。(この数値が小さい程、感度が良いことを示す)

実施例 2 ~ 12

表-2 に示す光硬化性樹脂、エチレン性不飽和化合物、増感剤溶液、重合開始剤およびベンゾトリアゾール類、結合剤を用いる以外は、実施例 1 と同様に試料を調製し画像を形成した。尚、ベンゾトリアゾール類は酢酸エチルに溶解して、10% 溶液として用いた。

また実施例 1 ~ 4、8 ~ 12 は、30°C の 1% 炭酸ナトリウム水溶液を用いて 1 分間現像処理し、実施例 5 はその水溶液の代わりに 2% 乳酸水溶液を用いて 30°C 1 分間現像処理し、実施例 6 ~ 7 の現像処理はトリクレンを用いて行った。

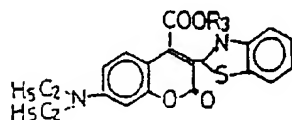
(以下余白)

表-2 可視光感光性組成物の感度

実施例	光硬化性樹脂(固形分)又はエチレン性不飽和化合物の種類 量	増感剤の種類 量	溶剤の種類 量	重合開始剤の種類 量	添加剤結合剤の種類 量	感度 (mJ/cm ²)
1	合成例1 100	LS-1 1	S-1 280 S-2 15	PBIF 7	—	2.1
2	同上	同上	S-1 280 S-2 5 S-5 10	MK 9 BP 6	—	2.4
3	同上	同上	S-1 280 S-2 15	BTTB 8	—	1.0
4	B-1 50 E-1 50	LS-2 3	S-1 100 S-2 15	同上	—	1.7
5	合成例6 100	LS-3 2	同上	PBIF 7	—	3.5
6	合成例7 100	LS-4 2	同上	同上	—	4.5
7	E-2 60	LS-5 1	S-1 80 S-2 15	同上	B-2 40	2.8
8	合成例1 100	LS-1 1	S-1 280 S-2 15	BTTB 9	N-1 2	0.6
9	同上	同上	同上	T-1 1	同上	0.5
10	同上	同上	同上	F-1 3	同上	0.7
11	同上	LS-6 2	同上	BTTB 8	—	1.7
12	同上	LS-7	同上	PBIF 7	—	3.1

表-2、後記表-3の略称の化学名又は構造は下記のとおり

増感剤

LS-1 $R_3: C_2H_5$ LS-2 $R_3: CH \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ LS-3 $R_3: C_4H_9$ LS-4 $R_3: C_2H_5OC_2H_5$ LS-5 $R_3: C_2H_5OC_2H_4OH$ LS-6 $R_3: H$ LS-7 $R_3: CH_2COOC_2H_5$

重合開始剤

PBIF: ジターシャリイブチルパーオキシソフ
タレート

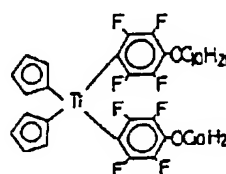
MK: ミヒラーズケトン

BP: ベンゾフェノン

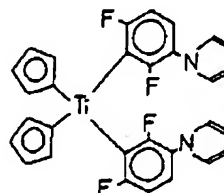
BTTB: 3,3',4,4'-テトラ(ターシャリイブチ

ルパーオキシカルボニル)ベンゾフェ
ン

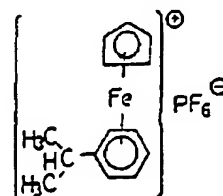
T-1:



T-2:

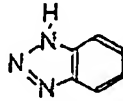


F-1:



ベンゾトリアゾール類および結合剤

N-1:



B-1: メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルメタクリレート/メタクリル酸共重合体(重量比70/20/10)(酸価65 MW=10,000)

B-2: エチルセルロース(MW=50,000)

エチレン性不飽和化合物

E-1: トリメチロールプロパントリアクリレート

E-2: ペンタエリスリトールトリアクリレート

溶剤

S-1 酢酸エチル

S-2 ベンジルアルコール

S-3 ブトキシエタノール

S-4 ジエチレングリコールジメチルエーテル

S-5 エタノール

コダック製)を用いて感光膜が硬化する最小露光エネルギーを感度として、後記表-3に示す。

実施例14~22

表-3に示す光硬化性樹脂、増感剤、溶剤、重合開始剤及び含窒素化合物を用いる以外実施例13と同様にして電着塗装浴を調製し、画像を形成した。感度は後記表-3に示す。

実施例23

合成例6で得た光硬化性樹脂100部(固形分)を酢酸3.6部で中和したのち、増感剤LS-5を1部をベンジルアルコール5部に溶かした溶液と3,3',4,4'-テトラ(4-エチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン(BTTB)9部をベンジルアルコール10部に溶解した溶液を加え混合し、ついで脱イオン水を加えて固形分濃度が15%になるように調製し、電着塗装浴(pH6.4)とした。

この電着塗装浴を用いて、プリント配線用銅張覆層板(40×150×0.8mm)を陰極とし、浴温度25℃で45mA/cm²の直流電流を3分間通電して電着塗装を行なった。得られた電着塗膜を水洗し、80

実施例13

合成例1で得た光硬化性樹脂溶液180部(固形分100部)にトリエチルアミン6部を加えて十分に中和したのち、溶剤(ベンジルアルコール)5部に増感剤LS-1を1部溶解させた溶液を加えよく混合し、さらにベンジルアルコール10部に重合開始剤PBIF7部を溶解した溶液を加え混合した。ついで、これに脱イオン水を加えて固形分濃度が15%となるように調整し、電着塗装浴(pH6.5)とした。

この電着塗装浴を用いて、プリント配線用銅張覆層板(40×150×0.8mm)を陰極とし、浴温度25℃で45mA/cm²の直流電流を3分間通電して電着塗装を行なった。得られた電着塗膜を水洗し、80℃で5分間乾燥して12μm厚の粘着性のない平滑な感光膜を得た。この感光膜に波長488nmのアルゴンレーザー光を照射し、次いで30℃の1%炭酸ナトリウム水溶液を用いて1分間現像処理後、水洗して画像を形成させた。実施例1~12と同様にフォトグラフィックステップタブレットフィルム(

℃で5分間乾燥して12μm厚の粘着性のない平滑な感光膜を得た。この感光膜に波長488nmのアルゴンレーザー光を照射し、次いで30℃の2%乳酸水溶液を用いて1分間現像して画像を形成した。なお、感光膜を前記分光照射装置を用いて露光し、30℃、2%の乳酸水溶液で1分間現像後水洗した後、波長488nmにおいて硬化膜が残存することが可能な最低露光エネルギーを感度とし、後記表-3に示す。

実施例24

表-3に示す重合開始剤を用いる以外、実施例23と同様にして電着塗料浴を調製し、画像を形成した。感度は後記表-3に示す。

(以下余白)

表-3

実施例	光硬化性樹脂 (固形分) 種類 量	増感剤 種類 量	溶剤 種類 量	重合開始剤 種類 量	感光剤 結合剤 種類 量	感度 (mJ/cm)
13	合成例1 100	LS-1 1	S-2 15 S-3 20	PBIF 7	—	2.9
14	合成例2 100	LS-2 3	S-2 15 S-3 20 S-5 10	MK 9 BP 6	—	3.6
15	合成例3 100	LS-3 1	S-2 15 S-3 10	PBIF 7	—	3.4
16	合成例4 100	LS-4 2	S-2 15 S-3 20	同上	—	3.1
17	合成例5 100	LS-5 1	S-2 15 S-3 40	BTTB 9	—	0.8
18	同上	同上	S-2 5 S-3 20 S-4 5	T-1 1	—	1.1
19	同上	同上	同上	T-2 1	N-1 1	0.6
20	合成例1 100	同上	S-2 15 S-3 20	F-1 1	—	1.8
21	同上	LS-6 4	S-2 5 S-3 20 S-4 5	T-1 2	—	2.8
22	同上	LS-5 1	同上	T-1 1	N-1 0.5	1.8
23	合成例6 100	LS-5 1	S-2 15 S-3 20	BTTB 9	N-1 1	1.7
24	同上	同上	同上	F-1 3	同上	1.0

参考例

次に、実施例のうち数種類の組成物について画像を形成した場合の解像力を調べた。解像力は株式会社ニコン製高精度レーザー直接描画装置 NIKON LP-3000Dを用いて直接描画によるパターン形成性により評価した。パターン形成性は、現像処理後に露出した導体部分を酸エッチャント又はアルカリエッチャントによって除去して、形成し得る最細のライン/スペース幅で評価した。後記表-4にその結果を示す。溶液状でスピコートした場合より電着塗装した場合の方が少量のレーザー露光でよりよい解像度が得られる傾向があった。

(以下余白)

表-4 可視光感光性組成物の解像力

実施例	レーザー露光量 (mJ/cm)	解像力 ($\mu\text{m}/\mu\text{m}$) 最細ライン/スペース幅
1	10	100 $\mu\text{m}/100 \mu\text{m}$
4	10	90 $\mu\text{m}/90 \mu\text{m}$
7	10	120 $\mu\text{m}/120 \mu\text{m}$
9	10	70 $\mu\text{m}/70 \mu\text{m}$
13	10	80 $\mu\text{m}/80 \mu\text{m}$
14	10	120 $\mu\text{m}/120 \mu\text{m}$
17	5	60 $\mu\text{m}/60 \mu\text{m}$
19	5	50 $\mu\text{m}/50 \mu\text{m}$
21	10	70 $\mu\text{m}/70 \mu\text{m}$
22	10	60 $\mu\text{m}/60 \mu\text{m}$
23	10	70 $\mu\text{m}/70 \mu\text{m}$
24	10	60 $\mu\text{m}/80 \mu\text{m}$

4. 図面の簡単な説明

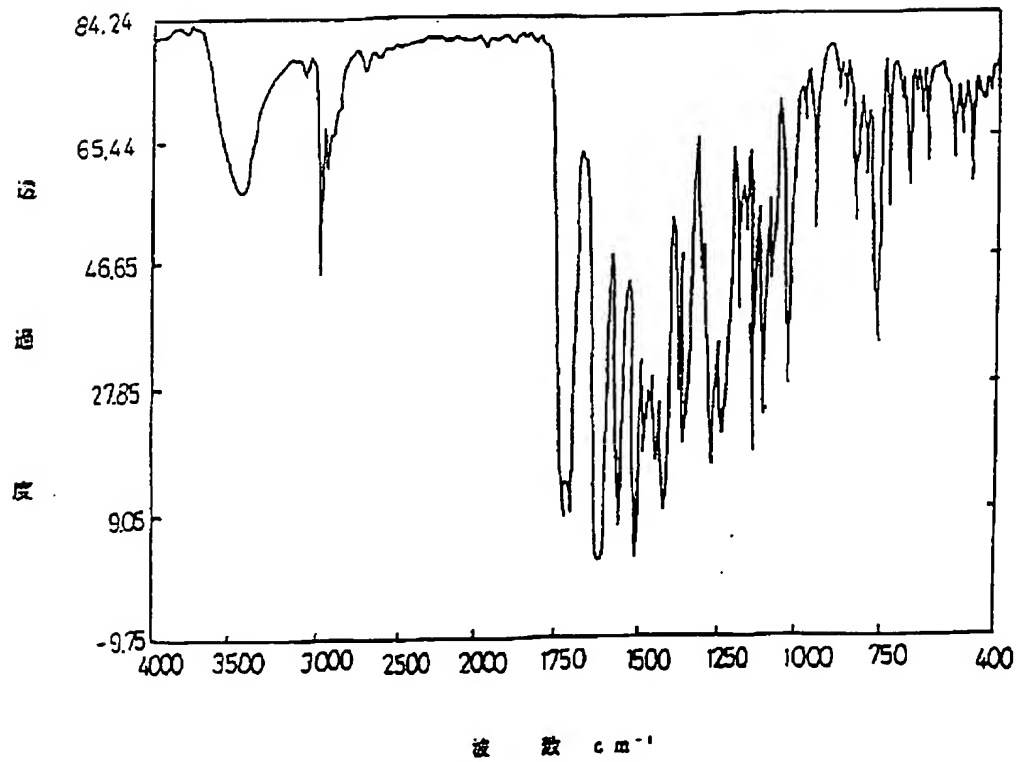
図-1は増感剤 LS-1 の赤外線吸収スペクトル

を示す。

特許出願人(140) 関西ペイント株式会社

代理人(7524) 最上 正太郎

図-1



第1頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵		識別記号	庁内整理番号
G 03 F	7/027	5 1 1	9019-2H
		5 1 5	9019-2H
	7/029		9019-2H
	7/038	5 0 1	7124-2H
		5 0 5	7124-2H
H 01 L	21/027		

⑦発明者	松崎	頼明	福岡県大牟田市黄金町2丁目13番地
⑦発明者	笠松	進	福岡県大牟田市山下町35番地
⑦発明者	詫摩	啓輔	福岡県大牟田市平原町300番地
⑦発明者	加藤	公敏	福岡県大牟田市浄真町116番地

手続補正書

平成3年2月6日

特許庁長官 植松敏殿

1. 事件の表示

平成2年特許願第321279号

2. 発明の名称

感光性組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 兵庫県尼崎市神崎町33番1号

名称 (140) 関西ペイント株式会社

代表者 田中益夫

4. 代理人 専 107 TEL 3583-0306

住所 東京都港区赤坂1丁目8番1号

永谷シティプラザ 201号

氏名(7524) 最上正太郎

5. 補正命令の日付

自発

3. 2. 5

6. 補正の対象

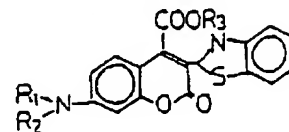
明細書の「特許請求の範囲」の欄および「発

明の詳細な説明」の欄

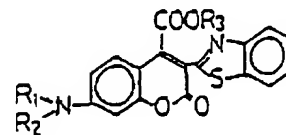
7. 補正の内容

(1) 明細書の「特許請求の範囲」を別紙の通り訂正する。

(2) 同じく、第5頁、13行目に

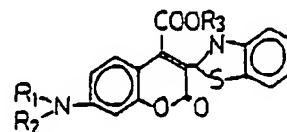


とあるのを



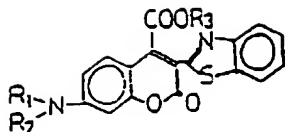
と訂正する。

(3) 同じく、第22頁、1行目に



とあるのを

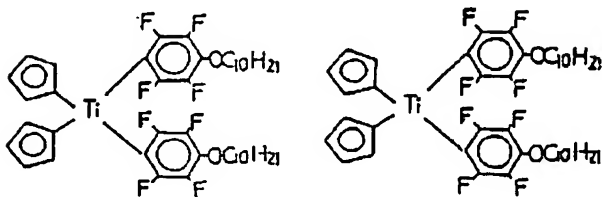
方 式 吉川



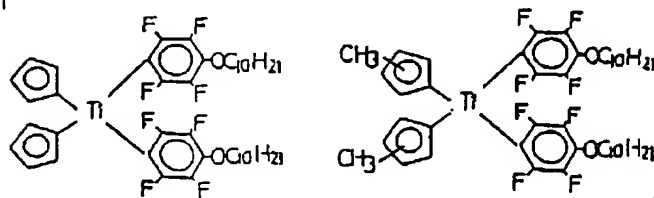
と訂正する。

(4) 同様に、第23頁、7行目に「ヒドロキシプロキシエチル基」とあるのを「ヒドロキシプロポキシエチル基」と訂正する。

(5) 同様に、第33頁、1行目に



とあるのを

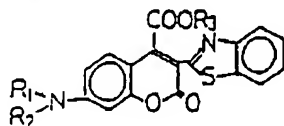


別紙

2. 特許請求の範囲

1) (A) 光照射により架橋もしくは重合しうる感光性基を含有する光硬化性樹脂、

(B) 下記一般式(i)



(i)

(式中、R₁及びR₂は同一または異なってもよい低級アルキル基を示し、R₃は水素原子、低級アルキル基、アルコキシアルキル基、ヒドロキシアルコキシアルキル基またはアルコキシカルボニルアルキル基を示す)で表される増感剤、および

(C) 重合開始剤

を含有することを特徴とする可視光感光性組成物。

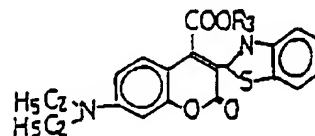
2) 光硬化性樹脂(A)が、高融価アクリル系樹脂

と訂正する。

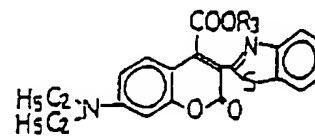
(6) 同様に、第38頁、16~17行目に「トリクロエチレン」とあるのを「トリクロロエチレン」と訂正する。

(7) 同様に、第58頁の表-2において、実施例12の増感剤の欄に「LS-7」とあるのを「LS-71」と訂正する。

(8) 同様に、第59頁、4行目に



とあるのを



と訂正する。

以上

にグリシジル基含有不飽和化合物を付加したアニオン性樹脂である請求項1記載の可視光感光性樹脂組成物。

3) 光硬化性樹脂(A)が、水分散化物または水溶化物である請求項1記載の可視光感光性電着塗料用組成物。